



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

---

---

**Humberto Mauricio Candido de Azevedo**

Efeito Raman: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz.

Orientador: Prof. Me. Robson Ferrari Muniz

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Francielle Sato

Maringá - PR, Fevereiro de 2016.

---

---



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências exatas

Departamento de Física

---

---

Efeito Raman: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Me. Robson Ferrari Muniz

Coorientadora: Profa. Dra. Francielle Sato

Acadêmico: Humberto Mauricio Candido de Azevedo RA: 68224

Maringá - PR, Fevereiro de 2016.

---

---

## Sumário

1. Introdução.....	4
2. Conceitos gerais e fundamentação teórica	
2.1 Contextualização histórica.....	6
2.2 A luz e o espectro eletromagnético.....	9
2.3 Vibrações em uma molécula diatômica.....	11
3. Espalhamento e Espectro Raman.....	21
4. Instrumentação.....	26
5. Considerações Finais.....	30
6. Referências Bibliográficas.....	31

## Resumo

Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica sobre o efeito Raman. O estudo teórico do efeito justifica-se pelo atual cenário da espectroscopia Raman, que é uma ferramenta efetiva na obtenção de informações acerca dos modos vibracionais das moléculas. Sabe-se a rigor que as vibrações moleculares devem ser abordadas quanticamente, no entanto alguns resultados semelhantes podem ser deduzidos tanto pelo modelo quântico quanto clássico. Nesse sentido, consideraremos essas vibrações por meio de uma aproximação de massas pontuais (molécula diatômica) e, a partir disso, um desenvolvimento teórico foi discutido, segundo ambas as aproximações para um oscilador harmônico clássico e quântico. O efeito Raman será discutido, basicamente, em termos da polarizabilidade e das regras de seleções. Finalmente, apresentaremos a importância da instrumentação empregada no desenvolvimento dos espectrômetros, tais como: laser, sistemas de lentes, monocromadores, interferômetros e detectores.

## 1. Introdução

O estudo de uma vasta quantidade de fenômenos físicos e químicos, cujas energias estão relacionadas com comprimentos de onda, levou a demanda pelo desenvolvimento de técnicas capazes de realizar investigações em várias regiões espectrais, como por exemplo no infravermelho ou no ultravioleta-visível . A espectroscopia é uma ferramenta importantíssima para realizar estas investigações, de modo que valiosas informações estruturais e composicionais podem ser obtidas por técnica de espectroscopia [1].

A espectroscopia é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Quando uma radiação monocromática é incidida em sistemas como gases, líquidos ou sólidos, ela pode resultar em fenômenos como luminescência, absorção no infravermelho, espalhamento elástico e inelástico, etc. Sendo estes fenômenos monitorados em diferentes regiões do espectro eletromagnético, é possível obter informações estruturais e, possivelmente, composicionais sobre o material analisado.

A espectroscopia Raman decorre do caso em que a radiação eletromagnética sofre espalhamento inelástico, sendo este espalhamento inelástico conhecido como espalhamento Raman ou efeito Raman. Neste caso, a radiação espalhada apresentará uma frequência diferente da radiação incidida, sendo que esta diferença de frequência possui informações como os modos vibracionais da molécula, a ligação química presente, e que tipo de átomos compõem a molécula. Por ser uma técnica não destrutiva, rápida e confiável, a espectroscopia Raman tem sido utilizada cada vez mais e diferentes áreas.

Além dessa introdução, a redação desse trabalho esta elaborada em outros quatro capítulos. No capítulo dois, abordaremos a contextualização histórica envolvida no tema, desde as primeiras indagações sobre a natureza da luz até as aplicações resultantes de sua interação com a matéria, por exemplo o efeito Raman. A fundamentação teórica, apresentada na última seção desse capítulo, tem como objetivo abordar os modelos clássico e quântico do oscilador harmônico e correlaciona-lo com deslocamento periódico entre dois núcleos de uma molécula, a fim de descrever um caso particular de movimento vibracional. O capítulo três é dedicado às explicações acerca das transições vibracionais observadas no espectro infravermelho (IR). Em particular, as regras de seleção são empegadas a fim de diferenciar ambas as técnicas. No quarto capítulo serão

apresentados alguns componentes que contribuíram para o desenvolvimento instrumental das técnicas de espectroscopia. A importância de dispositivos como laser e detectores será colocada em evidência, bem como o funcionamento básico de um espectrofotômetro. Finalmente, no quinto capítulo as considerações finais destacará a importância da espectroscopia Raman como uma ferramenta não destrutiva e, relativamente, rápida para a obtenção acerca da estrutura e composições de materiais.

## 2. Conceitos gerais e fundamentação teórica

### 2.1. Contextualização histórica

Para um melhor entendimento do efeito Raman, dos conceitos envolvidos, e como sua descoberta ocorreu, é importante retomar alguns acontecimentos históricos.

O primeiro fato importante foi a célebre discussão sobre a natureza da luz. Por um lado Isaac Newton (1643-1727) defendia a hipótese de que a luz era composta por partículas, por outro lado, Christian Huygens (1629 – 1695) defendia que a luz era uma onda. A autoridade de Newton fez prevalecer sua teoria, ele ainda estudou a decomposição da luz solar ao passar por um prisma onde verificou a heterogeneidade do espectro, seu trabalho reformulou o entendimento da natureza da cor. Em 1704, ele defende suas ideias publicadas em sua grande obra “Óptica”. Porém, por volta de 1801 Thomas Young (1773-1829) resolveu a questão favoravelmente a Huygens, com o experimento da dupla fenda, uma vez que os fenômenos da difração e da interferência, por ele descobertos, eram características exclusivamente ondulatórias [2].

O astrônomo britânico Friedrich William Herschel (1738-1822), no ano de 1800, estudou o efeito térmico nas diferentes regiões do espectro, e utilizando um termômetro verificou que a região espectral depois do vermelho fornecia uma grande potência calorífica, ele havia descoberto a região do infravermelho [2]. Em 1801, o Físico e Químico alemão Johann Ritter (1776-1810) descobriu a faixa ultravioleta do espectro, ele observou que os raios invisíveis imediatamente acima do limite superior do espectro visível (em termos de frequência) eram particularmente eficazes para escurecer papel enopado em Cloreto de Prata, ele deu o nome desses raios de desoxidantes para dar ênfase a sua reatividade química, embora tenha sido substituído pela terminologia atual [4][3].

Em 1814, Joseph von Fraunhofer (1787-1826) repete a experiência de Isaac Newton, de estudar os espectros da luz, porém ele submeteu o espectro obtido pelo prisma a uma grade de ampliação, e ao ampliar o espectro ele verificou que haviam várias linhas escuras ao longo do espectro, ele verificou o que hoje chamamos de linhas espectrais [4]. A Física da época ainda não podia explicar tal fenômeno. Entretanto, os químicos já sabiam há muito tempo que substâncias diferentes emitiam cores diferentes quando em contato com uma chama, esta experiência era bastante comum nos laboratórios da época, chamada de “teste de chama”, utilizado para identificar

substâncias. No entanto, havia um problema, a chama também produzia uma cor própria, a qual “contaminava” a cor emitida pelo elemento. Mas em 1857 o químico alemão Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) inventou um queimador a gás que não emitia cor própria, tendo como combustível uma mistura de gás metano ( $CH_4$ ) e Oxigênio ( $O_2$ ). Então em 1859 Gustav Kirchhoff (1824-1887) e Bunsen inventaram um novo instrumento, o espectroscópio, o qual era formado por um prisma e várias lentes que ajudavam a ampliar e colocar em foco os espectros obtidos a partir da queima de vários elementos químicos. Esta emissão ocorre porque o elemento analisado é aquecido, sendo fornecida energia térmica, e então a amostra emite ondas com energia relacionada à diferença entre os níveis eletrônicos dos elementos que a compõe. Verificaram mais tarde que cada elemento emitia um espectro diferente, nasceu em 1859 a análise espectral. Descobriram os elementos Césio (Cs) e o Rubídio (Rb), e também explicaram as linhas de Fraunhofer [4].

Em 1871, John William Strutt (1842-1919), ou Lorde Rayleigh, ao invés de fornecer energia térmica iluminou a amostra e analisou a luz espalhada, ele descobriu o espalhamento elástico da luz, o que também fornece um padrão de espectro para cada elemento. Este espalhamento ficou conhecido como espalhamento Rayleigh [4].

A primeira determinação terrestre da velocidade da luz foi feita por Armand Hippolyte Louis Fizeau (1819-1896) em 1849. James Clerk Maxwell (1831-1879) havendo resumido as leis do eletromagnetismo em simples equações matemáticas, foi capaz de encontrar a velocidade da luz de maneira puramente teórica. Ele calculou a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética em função das propriedades elétricas e magnéticas do meio de propagação, ao substituir os valores numéricos na equação, ele obteve um resultado numericamente igual à velocidade da luz. A conclusão foi clara: “A luz é um distúrbio eletromagnético em forma de ondas” [5].

Em 1905, Einstein propôs que a radiação eletromagnética era quantizada, e ficou conhecido como fóton um quanta de radiação. Isso veio a explicar o efeito fotoelétrico, no qual um metal é iluminado por determinado comprimento de onda, é observado que os elétrons da superfície do metal apenas são “ejetados” quando a luz incidente possui determinado comprimento de onda, e de acordo com a teoria clássica de que a luz possuía natureza ondulatória é dedutível que os elétrons deveriam ser ejetados com qualquer comprimento de onda.

Já no final de 1920, por meio dos trabalhos de Bohr, Born, Heisenberg, Schrodinger, De Broglie, Pauli, Dirac e outros a mecânica quântica se tornou uma teoria

verificável. Uma das interpretações que provem da teoria quântica é que não somente a luz, mas todas as partículas possuem um comportamento dual, ou seja, podem se comportar como onda ou como partícula [5].

O espalhamento inelástico da luz foi previsto pelo físico teórico austríaco Adolf Smekal (1895-1959) usando a teoria quântica clássica [4], e foi verificado experimentalmente pelo Chandrasekhara Venkata Raman (1888–1970) em Calcutá, Índia, em 1928.

Chandrasekhara Venkata Raman nasceu em uma vila no sul da Índia, e por seu pai ser professor universitário Raman teve acesso a conteúdo científico desde muito jovem. Ainda na universidade ele já havia lido os trabalhos científicos do Lorde Rayleigh e de Helmholtz. Aos 18 anos Raman se casa com Lokasundari (depois conhecida como Lady Raman) uma garota de 13 anos de Mandras, os dois se mudaram para Calcutá. Do ano de 1907 até 1917, Raman conduzia pesquisas na Associação para o cultivo de ciências e trabalhava no departamento financeiro indiano. Em 1917 ele abandona seu emprego e é aceito como professor de Física na Universidade de Calcutá e em 1924 ele é eleito um membro da *Royal Society* [6].

Então em 1928, Raman observou o espalhamento inelástico da luz. No experimento original, um telescópio foi usado para focalizar a luz do sol em uma amostra composta de um líquido purificado e um vapor de partículas. Uma segunda lente foi colocada sob a amostra para coletar a radiação espalhada, e os olhos foram seus detectores. O Sr. Raman verificou que havia sempre uma fluorescência “residual” por mais que a substância fosse destilada ou purificada, então tentou determinar o espectro da fluorescência residual encontrada anteriormente. Como a intensidade desse fenômeno é muito baixa, a radiação obtida foi incidida em filmes fotográficos, longos tempos de exposição (até 180 horas) dos filmes fotográficos eram necessários para se obter um espectro, pois a razão entre as intensidades do espalhamento Rayleigh e do Raman é da ordem de  $10^5$ . Foram observados comprimentos de onda menores do que o incidente em mais de 60 líquidos e gases. Como esse espalhamento tinha uma intensidade relativamente baixa e possuía polarização, a hipótese de fluorescência foi descartada, e o fenômeno foi explicado pelo espalhamento inelástico da luz [7].

Raman recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 pelas descobertas sobre a difração da luz por moléculas. Pouco tempo depois, o efeito Raman também foi observado de forma independente na Rússia por Landsberg e Mandelstam, os quais publicaram seus resultados na *Nature* [7]. Em 1933 ele se torna diretor e professor do

instituto indiano de ciências em Bangalore, e nos anos seguintes ele fundou a academia indiana de ciências, e com 60 anos de idade Raman fundou o instituto Raman de pesquisa. Raman permaneceu professor e presidente da Academia Indiana de Pesquisa até sua morte em 1970 [6].

## 2.2. A luz e o espectro eletromagnético

Uma onda é “um distúrbio de um meio contínuo que se propaga com uma forma fixa e em velocidade constante” com algumas exceções em casos de espalhamento, mudança de meio, etc [7]. A onda eletromagnética é constituída de um campo elétrico e um campo magnético, e é classificada como uma onda transversal. Em cada ponto do tempo e do espaço a magnitude de ambos os campos devem se relacionar pela equação  $E = cB$ , onde  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ , sendo  $\mu_0$  a permissividade magnética do meio e  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do meio e  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ , que é a velocidade da luz no vácuo. A figura 1.1 mostra os vetores campo elétrico e campo magnético de uma onda eletromagnética se propagando na direção  $\hat{z}$ .

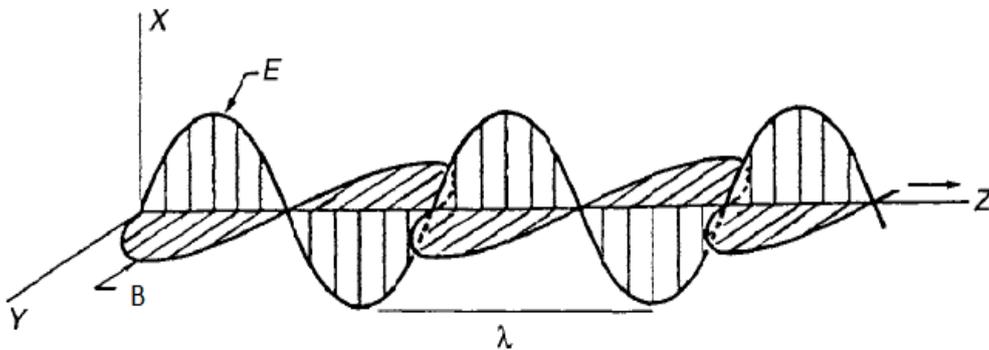


Figura 1.1 – Onda eletromagnética se propagando no eixo z, o campo elétrico  $E$  se propaga no eixo  $x$ , e o campo magnético se propaga no eixo  $y$ .  $\lambda$  É o comprimento de onda [7].

As ondas eletromagnéticas podem ser caracterizadas pelo seu comprimento de onda ( $\lambda$ ), definido como a distância entre duas cristas ou dois vales da mesma onda. No sistema internacional (SI), a unidade desta grandeza é o nanômetro ( $nm$ ). Elas também apresentam frequência ( $\nu$ ), que é a quantidade de eventos (ciclos, oscilações, etc.) que a onda realiza em 1 (um) segundo, cuja unidade padrão é o Hertz ( $Hz$ ). Também há o

número de onda  $\tilde{\nu}$ , que se trata do inverso do comprimento de onda, e é dado em  $cm^{-1}$ . Estas grandezas se relacionam pela seguinte equação:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad 1.1$$

na qual  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

As ondas eletromagnéticas são classificadas em um espectro eletromagnético, o qual distingue as diferentes ondas segundo seu número de onda, comprimento de onda, ou frequência, ou separa o espectro em intervalos espectrais como o infravermelho, visível, ultravioleta, e assim por diante. A imagem da figura 1.2 apresenta parte do espectro eletromagnético.

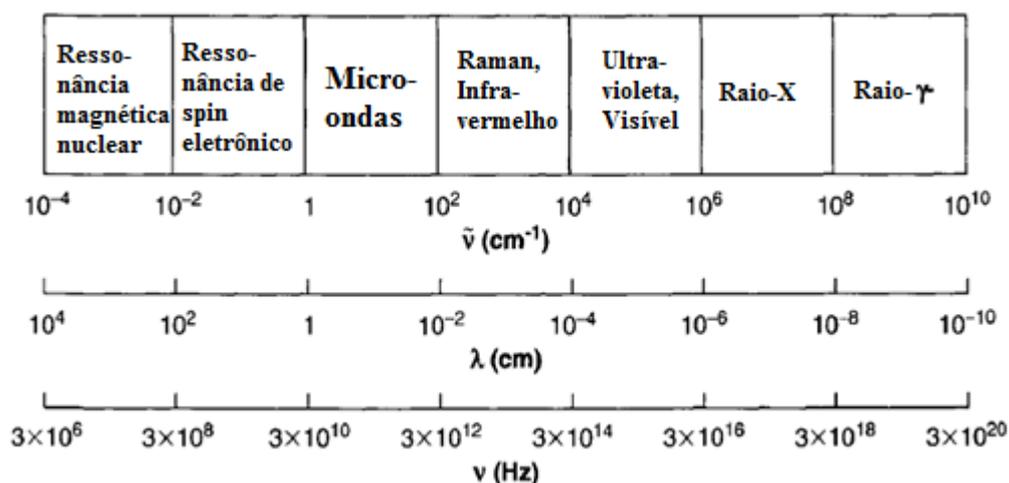


Figura 1.2 – Parte do espectro eletromagnético, contendo o intervalo de frequência de  $3 \cdot 10^6$  até  $3 \cdot 10^{20}$  Hz, e seus respectivos valores de comprimento de onda, número de onda e frequência [7].

Se uma molécula interage com uma onda eletromagnética, haverá uma transferência de energia, dada pela equação:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad 1.2$$

na qual  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois estados quantizados,  $h$  é a constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg s) e  $c$  é a velocidade da luz. Supondo que

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad 1.3$$

com  $E_2$  e  $E_1$  as energias do estado excitado e fundamental, respectivamente, então a molécula absorve  $\Delta E$  para se excitar do estado  $E_1$  para o  $E_2$ , e emite  $\Delta E$  quando volta do estado  $E_2$  para  $E_1$ . Relacionando as equações 1.3 e 1.2 temos

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu} \quad 1.4$$

Como a constante de Planck e a velocidade da luz são conhecidas, podemos expressar  $\Delta E$  em relação a um número de onda:

$$\begin{aligned} \Delta E &= [6,62 \cdot 10^{-27} (\text{erg s})] \left[ 3 \cdot 10^{10} \left( \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) \right] [1 (\text{cm}^{-1})] \\ &= 1,99 \cdot 10^{-16} \left( \frac{\text{erg}}{\text{molécula}} \right) \\ &= 1,99 \cdot 10^{-23} \left( \frac{\text{joule}}{\text{molécula}} \right) \\ &= 2,86 \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \\ &= 1,24 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\text{eV}}{\text{molécula}} \right) \end{aligned}$$

Dados estes valores fica interessante voltar à figura 1.2 para ter uma noção melhor da ordem da energia de uma onda eletromagnética. O comprimento da onda do efeito Raman está no intervalo de  $10^{-2}$  até  $10^{-4}$  cm, estes comprimentos de onda são gerados por transições entre níveis vibracionais ou rotacionais da molécula, ou seja, o efeito Raman é proveniente da variação da energia de estados vibracionais e rotacionais da molécula [7].

### 2.3. Vibrações em uma molécula diatômica.

É importante neste ponto entender como ocorrem as vibrações das moléculas, pois é a partir da interação de ondas eletromagnéticas como os modos vibracionais das moléculas que da origem ao efeito Raman.

Considere a vibração de uma molécula diatômica, o qual é o caso mais simples de molécula, na qual os átomos são considerados massas pontuais. Estes átomos estão conectados por uma ligação química.

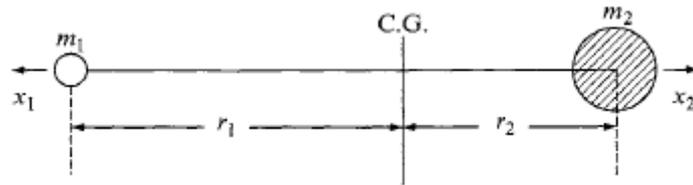


Figura 2.1- Molécula diatômica, sendo  $m_1$  e  $m_2$  as massas do átomo 1 e do átomo 2 respectivamente, C.G. é o centro de gravidade do sistema e  $r_1$  e  $r_2$  são as distâncias do átomo 1 e do átomo 2 até o centro de gravidade (C.G) [8].

Sendo assim,  $r_1 + r_2$  é a posição de equilíbrio do sistema, e  $x_1$  e  $x_2$  são o quanto os átomos 1 e átomo 2 estão deslocados de suas respectivas posições de equilíbrio. Então a conservação do centro de gravidade requer a seguinte relação:

$$m_1 \cdot r_1 = m_2 \cdot r_2 \quad 2.1$$

$$m_1(r_1 + x_1) = m_2(r_2 + x_2) \quad 2.2$$

Combinando estas equações obtemos:

$$x_1 = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) x_2 \quad \text{ou} \quad x_2 = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) x_1 \quad 2.3$$

Como estamos tratando de um modelo clássico, podemos interpretar a ligação química como uma mola espiral, de massa desprezível, a qual é regida pela lei de Hooke:

$$f = -K(x_1 + x_2) \quad 2.4$$

sendo  $K$  é a constante elástica,  $f$  a força entre os átomos, e o sinal negativo indica que se trata de uma força restauradora. Na prática  $K$  esta relacionada com a medida da força da ligação. Substituindo 2.3 em 2.4 temos:

$$f = -K \left( \frac{m_1+m_2}{m_1} \right) x_2 = -K \left( \frac{m_1+m_2}{m_2} \right) x_1 \quad 2.5$$

E escrevendo a segunda lei de Newton para cada átomo temos:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K \left( \frac{m_1+m_2}{m_2} \right) x_1 \quad 2.6$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K \left( \frac{m_1+m_2}{m_1} \right) x_2 \quad 2.7$$

As equações 2.6 e 2.7 podem ser realizando os seguintes produtos:

$$\left( \frac{m_2}{m_1+m_2} \right) m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K \left( \frac{m_1+m_2}{m_2} \right) x_1 \left( \frac{m_2}{m_1+m_2} \right)$$

fazendo as devidas simplificações obtemos:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -k x_1$$

e

$$\left( \frac{m_1}{m_1+m_2} \right) m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K \left( \frac{m_1+m_2}{m_1} \right) x_2 \left( \frac{m_1}{m_1+m_2} \right)$$

que também pode ser simplificada, de modo a se obter:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k x_2$$

em seguida, somando as equações obtidas, temos:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \left( \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1 + x_2) \quad 2.8$$

Vamos agora introduzir o conceito de massa reduzida ( $\mu$ ) e deslocamento ( $q$ ), de modo que:

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq \quad 2.9$$

Sendo uma das soluções desta equação diferencial, dada por

$$q = q_0 \cdot \text{sen}(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad 2.10$$

sendo  $q_0$  o deslocamento máximo,  $\varphi$  a diferença de fase que depende das condições iniciais e  $\nu_0$  a frequência de vibração clássica dada por

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad 2.11$$

ou

$$K = 4\pi^2 \nu_0^2 \mu \quad 2.12$$

A energia potencial ( $V$ ) que rege o sistema é:

$$dV = -dW = -f dq = Kq dq$$

integrando o primeiro e o último termo obtemos o seguinte potencial  $V = \frac{1}{2} Kq^2$

substituindo o valor obtido na equação 2.10 encontra-se

$$V = \frac{1}{2} Kq_0^2 \text{sen}^2(2\pi\nu_0 t + \varphi)$$

agora substituindo o valor obtido na equação 2.12

$$V = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 \text{sen}^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad 2.13$$

A energia cinética ( $T$ ) das partículas é dada por:

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \frac{dx_2}{dt} \right)^2$$

$$T = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dq}{dt}\right)^2$$

substituindo o valor obtido na equação 2.10

$$T = 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi v_0 t + \varphi) \quad 2.14$$

e a energia total do sistema ( $E$ ) é:

$$E = T + V$$

substituindo os valores obtidos nas equações 2.13 e 2.14 na equação acima temos:

$$E = 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 = \text{constante} \quad 2.15$$

O potencial apresentado é um potencial parabólico, e este oscilador é conhecido como oscilador harmônico simples.

É possível encontrar a frequência de vibração de uma forma mais elegante, pela equação de Lagrange. Assumindo o potencial  $V(q) = \frac{1}{2}Kq^2$ , e a energia cinética  $T(q) = \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2$ , é possível construir a Lagrangiana do sistema:

$$L = T - V$$

substituindo os valores de  $T$  e  $V$

$$L = \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2 - \frac{1}{2}Kq^2 \quad 2.16$$

com isto é possível escrever a equação de Lagrange na forma

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right] + \frac{\partial V}{\partial q} = 0$$

pois apenas  $T$  é função de  $\dot{q}$ , e apenas  $V$  é função de  $q$ . Substituindo os valores na equação anterior obtemos

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{q}} \left( \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{1}{2} K q^2 \right) = 0$$

efetuando as derivadas,

$$\mu \ddot{q} + kq = 0 \tag{2.17}$$

Note que a equação é idêntica a equação 2.9. Agora, fazendo a derivada segunda da equação 2.10, e substituindo na equação 2.17 temos,

$$-\mu q_0 4\pi^2 v_0^2 \text{sen}(2\pi v_0 t + \varphi) + k q_0 \text{sen}(2\pi v_0 t + \varphi) = 0$$

dividindo os membros da equação por  $\text{sen}(2\pi v_0 t + \varphi)$ ,

$$-\mu q_0 4\pi^2 v_0^2 + k q_0 = 0$$

podemos agora evidenciar o termo  $q_0$ , referente à amplitude,

$$q_0 (-\mu 4\pi^2 v_0^2 + k) = 0$$

portanto

$$-\mu 4\pi^2 v_0^2 + k = 0$$

de onde podemos concluir que

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.18}$$

que é a equação 2.11, a qual fornece a frequência de vibração do sistema.

Na mecânica Quântica a vibração de uma molécula diatômica pode ser tratada como o movimento de uma única partícula de massa  $\mu$  submetida a um potencial parabólico  $V = \frac{1}{2} K q^2$ . Sendo assim, a equação de Schrödinger pode ser escrita na forma

$$\frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} K q^2 \right) \psi = 0 \tag{2.19}$$

que é a equação do oscilador harmônico quântico, sendo  $\psi$  a função de onda da partícula, devendo ser uma função contínua, finita e unívoca. Considerando uma solução particular de modo que

$$\psi(q) = he^{\left(\frac{-\alpha q^2}{2}\right)} \quad 2.20$$

Tomando a segunda derivada da equação 2.20, e igualando a segunda derivada fornecida pela equação 2.19,

$$-\alpha + \alpha^2 q^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{\mu k q^2}{\hbar^2}.$$

Então, igualando as potências de  $q$  temos:

Para  $q^0$ ;

$$\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2} E \quad 2.21$$

Para  $q^2$ ;

$$\alpha^2 = \frac{\mu k}{\hbar^2} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\mu K} \quad 2.22$$

igualando a equação 2.21 à equação 2.22, e isolando  $E$ , temos

$$\frac{2\mu}{\hbar^2} E = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\mu K}$$

$$E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

como  $E = h\nu$ ; e  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , podemos escrever a frequência de oscilação,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad 2.23$$

O termo  $h$  da equação 2.20 na verdade corresponde a um conjunto de polinômios, os polinômios de Hermite, os quais são multiplicados por um fator de normalização (para satisfazer a paridade do potencial). Desta forma os autovalores correspondentes à equação 2.20 podem ser escritos na forma

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad 2.24$$

É importante notar que a frequência obtida do oscilador harmônico quântico é igual à frequência clássica. Porém existem diferenças importantes entre os tratamentos quântico e clássico. Primeiro, classicamente,  $E$  é igual a zero no estado de mais baixa energia. De acordo com a mecânica quântica, o estado de mais baixa energia tem a uma energia igual a  $\frac{1}{2}h\nu$  (energia fundamental), o que resulta do princípio de incerteza de Heisenberg. Segundo, a energia de um oscilador harmônico simples varia continuamente. Na mecânica quântica a energia varia apenas em valores múltiplos de  $h\nu$ . Terceiro, no modelo clássico a vibração é confinada por um potencial parabólico. No modelo quântico a densidade de probabilidade de encontrar  $q$  fora da parábola é diferente de zero.

No caso do oscilador harmônico, a separação entre dois estados vibracionais sucessivos é sempre  $h\nu$ . O que não é o caso de uma molécula real, a qual possui um potencial aproximadamente igual ao potencial de Morse, dado pela equação

$$V = D_e(1 - e^{-\beta q})^2 \quad 2.25$$

sendo,  $D_e$  é a energia de dissociação, e  $\beta$  está relacionado com a massa dos átomos pertencentes à molécula, e é diretamente proporcional a distância entre os núcleos. Se a equação de Schrodinger for resolvida com este potencial serão obtidos os autovalores

$$E_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad 2.26$$

sendo que  $\chi_e \omega_e$  indica a magnitude da anarmonicidade. Esta equação mostra que os níveis de energia do oscilador anarmônico não são equidistantes, e esta distância diminui com o aumento de  $v$  como mostra a figura 2.2.

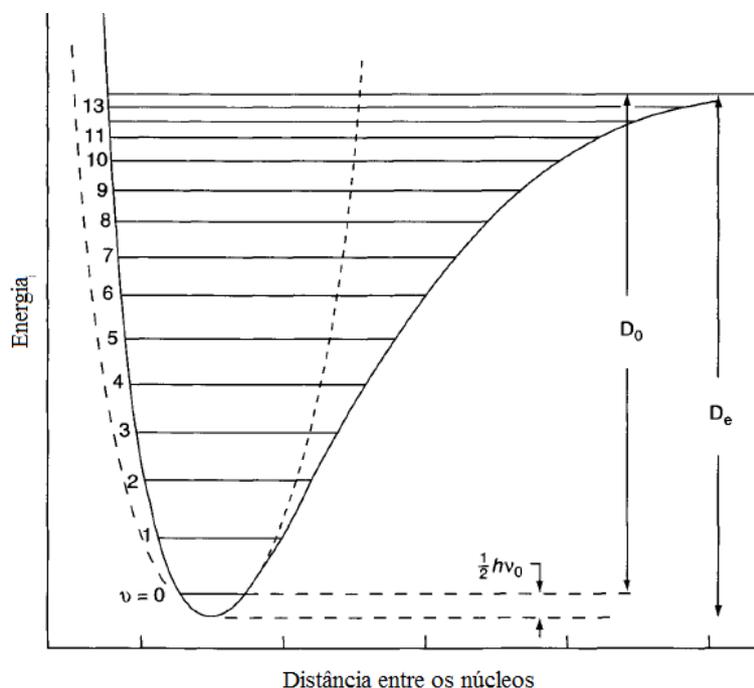


Figura 2.2- Curva da Energia potencial para uma molécula diatômica. A curva contínua representa o potencial de Morse, e a curva tracejada representa um oscilador harmônico.  $D_e$  e  $D_0$  são respectivamente as energias de dissociação teórica e experimental respectivamente [7].

Como exemplo vamos calcular os números de onda correspondentes a uma molécula de  $HCl$ , e então calcular a correção de anarmonicidade [9]. Para o  $HCl$  temos uma constante de força  $K$  aproximadamente igual a  $516 N.m^{-1}$ . É possível calcular a massa reduzida, sendo a massa molar do Hidrogênio igual a  $1 \frac{g}{mol}$ , e a massa molar do Cloro igual a  $35,1 \frac{g}{mol}$ , utilizando  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , é obtida uma massa reduzida igual a  $1,65 \cdot 10^{-27} Kg$ . Substituindo os valores de  $K$  e  $\mu$  na equação 2.23 obtemos  $\nu = 8,9 \cdot 10^{13} Hz$ , e a energia correspondente  $E = h\nu = 5,89 \cdot 10^{-20} J$  [9]. Agora com a equação 2.25 podemos encontrar o número de onda para os três primeiros números quânticos  $n$ :

$$\tilde{\nu} = \omega_e \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\nu}{c} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\nu}{c} \left( \frac{1}{2} \right) = 1483 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{\nu}{c} \left( \frac{3}{2} \right) = 4450 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = \frac{\nu}{c} \left( \frac{5}{2} \right) = 7417 \text{ cm}^{-1}$$

Neste caso temos  $\omega_e = \frac{\nu}{c} = 2967 \text{ cm}^{-1}$ , que é a diferença entre os níveis. Porém os valores observados no espectro correspondem ao oscilador anarmônico, logo devemos determinar o coeficiente de anarmonicidade. Considerando então o caso anarmônico, de acordo com [10], a frequência fundamental e da primeira harmônica para o *HCl* são respectivamente  $2886 \text{ cm}^{-1}$  e  $5668 \text{ cm}^{-1}$ , logo:

$$\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_0 = 2886 = \omega_e - 2\omega_e\chi_e$$

$$\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1 = 5668 = 2\omega_e - 6\omega_e\chi_e$$

Resolvendo o sistema obtemos  $\omega_e\chi_e = 52 \text{ cm}^{-1}$ , e substituindo na primeira equação temos que  $\omega_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$ , que é bem próximo do valor obtido pelo oscilador harmônico quântico. Sabendo o coeficiente de anarmonicidade podemos calcular o valor dos três primeiros valores de energia do oscilador anarmônico:

$$E_n = \omega_e \left( n + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_0 = 2990 \left( \frac{1}{2} \right) - 52 \left( \frac{1}{4} \right) = 1482 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_1 = 2990 \left( \frac{3}{2} \right) - 52 \left( \frac{9}{4} \right) = 4233 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = 2990 \left( \frac{5}{2} \right) - 52 \left( \frac{25}{4} \right) = 6925 \text{ cm}^{-1}$$

De acordo com a mecânica quântica, apenas transições com  $\Delta v = \pm 1$  são permitidas. Porém se a vibração é anarmônica, transições envolvendo  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ , também são permitidas por regras de seleção. Dentre todas as transições, a que aparece com mais intensidade é a que  $\Delta v = \pm 1$  na qual  $v = 0 \leftrightarrow 1$ . Isso é esperado devido à lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, onde a população dos estados  $v = 1$  e  $v = 0$  é dada por

$$\frac{P_{v=1}}{P_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad 2.27$$

Onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os estados,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura absoluta.

### 3. Espalhamento e Espectro Raman

As transições vibracionais podem ser observadas tanto no espectro infravermelho (IR) quanto no espectro Raman. O espectro é uma representação gráfica que mostra em quais comprimentos de onda (também podem ser feitos em relação à frequência) ocorreram o fenômeno estudando. No primeiro caso, é medida a absorção da radiação infravermelha pela amostra em função da frequência. A molécula absorve  $\Delta E = h\nu$  da fonte de infravermelho a cada transição vibracional. A intensidade de infravermelho absorvido, em ou caso ideal, ou seja considerando que não hajam reações químicas durante a absorção, é governada pela lei de Beer-Lambert

$$I_t = I_0 e^{-\beta l} \quad 3.1$$

sendo  $I_t$  e  $I_0$  a intensidade do feixe transmitido e incidido respectivamente,  $\beta$  é o coeficiente de absorção do material e  $l$  é a espessura da amostra

O espectro Raman é obtido de forma diferente do espectro Infravermelho. Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por uma luz monocromática, e o espalhamento que pode ser observado em uma direção perpendicular ao feixe incidente para minimizar o espalhamento Rayleigh, como pode ser visto na figura 3.1:

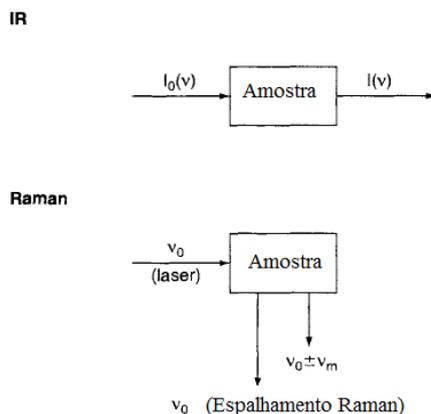


Figura-3.1 Diferença no mecanismo do Raman VS Infravermelho [8].

A luz espalhada é constituída de dois tipos: uma chamada de *Espalhamento Rayleigh*, que possui a mesma frequência do feixe incidente ( $\nu_0$ ), e a outra chamada de *Espalhamento Raman*, que é menos intensa ( $\sim 10^{-5}$  do feixe incidente) e possui frequências  $\nu_0 \pm \nu_m$ , onde  $\nu_m$  é a frequência vibracional da molécula. As bandas com valor  $\nu_0 - \nu_m$  são chamadas de *Stokes*, e as bandas com valor  $\nu_0 + \nu_m$  são chamadas de *anti-Stokes*. A origem desta nomenclatura dá-se pois de acordo com a lei de Stokes a frequência da luz fluorescente é sempre menor ou igual à frequência do feixe incidente. As bandas de Stokes são as que correspondem à lei, e as anti-Stokes são as opostas [8]. Assim, na espectroscopia Raman, a frequência de vibração ( $\nu_m$ ) é medida como uma diferença do feixe incidente ( $\nu_0$ ).

De acordo com a teoria clássica podemos explicar o espalhamento Raman como se segue:

A intensidade de um campo elétrico ( $E$ ) de uma onda eletromagnética varia em função do tempo ( $t$ ) de acordo com a equação:

$$|E| = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad 3.2$$

sendo  $E_0$  a amplitude da vibração, e  $\nu_0$  a frequência do laser. Se uma molécula diatômica é irradiada por essa onda, um momento de dipolo é induzido

$$|P| = \alpha|E| = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad 3.3$$

$\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, e é chamada de polarizabilidade, sendo que esta grandeza relaciona o quanto a molécula é suscetível ao campo aplicado. Se a molécula estiver vibrando com uma frequência  $\nu_m$  a distância entre os núcleos ( $q$ ) é escrita como

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad 3.4$$

na qual  $q_0$  é a amplitude máxima da vibração. Para pequenas amplitudes,  $\alpha$  é uma função linear de  $q$ . Assim podemos expandir  $\alpha$  em série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad 3.5$$

neste caso  $\alpha_0$  é a polarizabilidade da posição de equilíbrio, e  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$  é a taxa de mudança de  $\alpha$  em função da variação de  $q$ , em relação à posição de equilíbrio. Substituindo a equação 3.4 na equação 3.2 obtém-se:

$$|P| = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

combinando agora com a equação 3.3,

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cdot \cos 2\pi\nu_m t$$

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad 3.6$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo que irradia luz de frequência  $\nu_0$ , ou seja, a frequência da onda espalhada é igual a frequência da onda incidente (espalhamento Rayleigh), enquanto no segundo termo a frequência espalhada difere da frequência incidente por  $\pm\nu_m$ , correspondendo ao espalhamento Raman, onde o termo com frequência  $\nu_0 + \nu_m$  é o espalhamento anti-Stokes, e o termo com frequência  $\nu_0 - \nu_m$  é o espalhamento Stokes.

Se  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$  é zero, a vibração não é Raman – ativa pois desse modo não haverá variação na polarizabilidade, mas é importante lembrar que este desenvolvimento está sendo feito para uma dimensão, para três dimensões  $\alpha$  é na verdade um tensor, ou uma matriz quadrada de ordem três, no espalhamento Raman normal esta matriz é simétrica. De acordo com a mecânica quântica para uma banda é Raman – ativa se umas das componentes que geram a simetria da matriz mudar [3]. É possível verificas as transições no diagrama abaixo.

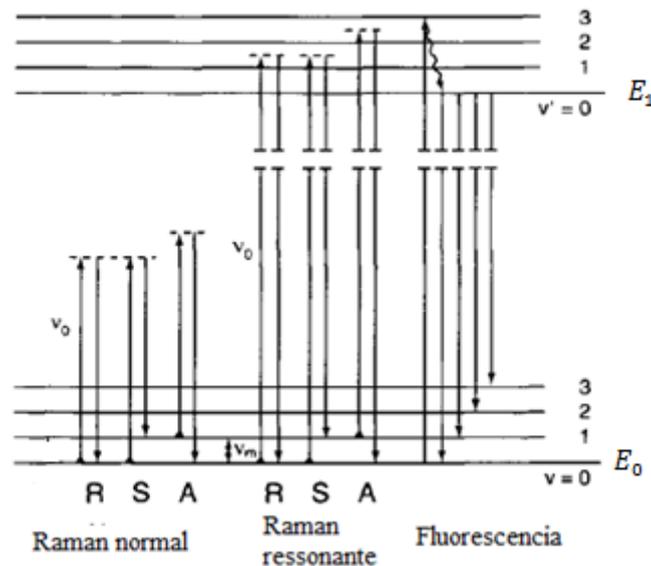


Figura-3.2 Comparação dos níveis de energia do espectro Raman normal, Raman ressonante, e fluorescente. (No caso de uma molécula diatômica). Sendo R o espalhamento Rayleigh, S o Stokes e A anti-Stokes. A descontinuidade das retas é uma abreviação gráfica, que contém um intervalo grande de energia [8].

Na espectroscopia Raman Normal o estado excitado  $v_0$  é muito inferior ao estado eletronicamente excitado. A linha pontilhada indica um estado virtual. Quando a radiação passa pela molécula os elétrons são polarizados e a molécula vai para um estado de mais alta energia, neste momento a energia da radiação é transferida para a molécula, este estado de interação da energia da radiação e a nuvem eletrônica da molécula (o deslocamento dos núcleos não é considerado) possui um tempo de vida curto, e como o estado não é estável logo a radiação é emitida como radiação espalhada. Este estado de interação entre a radiação e a nuvem eletrônica é chamado de estado virtual [14]. Com base na descrição quântica, o espalhamento Raman envolve transições entre um estado eletrônico e um estado virtual.

Utilizando a equação 2.27 é possível mostrar que a população de moléculas no estado  $v = 0$  é muito maior que a de molecular no estado  $v = 1$ . Assim o espalhamento Stokes tem intensidade maior que o anti-Stokes sobre condições normais. Mesmo o Stokes e o anti-Stokes dando a mesma informação é comum medir apenas o espectro Stokes. O espalhamento Raman Ressonante ocorre quando o estado excitado é escolhido de modo a ser maior que o primeiro estado excitado eletronicamente. O espectro de fluorescência é observado quando o estado excitado da molécula decai para o menor estado vibracional radiativamente, ou seja, emitindo radiação.

Para uma molécula, a energia pode ser descrita com  $N$  graus de liberdade, dos quais três descrevem o movimento de translação da molécula no espaço e outros três o movimento rotacional, exceto para as moléculas lineares, em que apenas dois tipos de rotação são possíveis. Dessa forma, se  $N$  é o número de átomos na molécula, o número de vibrações possíveis será, em geral,  $3N - 6$  e  $3N - 5$  no caso das lineares. Para uma molécula diatômica significa que haverá apenas uma vibração. Em uma molécula particular de oxigênio, por exemplo, seria uma vibração de estiramento da ligação O-O. Haverá, portanto, uma variação na polarizabilidade da molécula, mas não induzirá mudanças no dipolo. Dessa forma, observa-se que o gás oxigênio apresentará uma banda no espectro de Raman e, mas não nos espectros de IR [7].

As espectroscopias Raman e Infravermelho são similares e ambas fornecem informações sobre as frequências vibracionais, de modo que são técnicas complementares, porém existem algumas diferenças entre as técnicas que fornecem vantagens ou desvantagem. Algumas diferenças serão listadas [10]:

- As regras de seleção são diferentes em cada espectroscopia. Assim algumas bandas são apenas Raman - ativas, enquanto outras são apenas IR - ativas. Já que para ser IR – ativa o momento de dipolo deve variar durante a vibração, já para ser Raman – ativa quem deve variar é a polarizabilidade. Sendo assim o modo vibracional pode ser IR - ativa, Raman - ativa, ou é ativa em ambas.
- Algumas Vibrações são muito fracas no espectro IR e fortes no espectro Raman. Em geral, as vibrações são fortes no espectro Raman se a molécula possuir ligações covalentes e fortes no espectro IR se possuir ligações iônicas.
- Medidas da taxa de polarização mostram informações confiáveis sobre a simetria de uma vibração normal.

- A água possui um fraco espalhamento Raman, o espectro Raman de soluções aquosas pode ser obtido sem grandes interferências da vibração da água.

Finalmente é importante notar que as espectroscopias vibracionais (IR e Raman) são únicas no sentido que elas podem ser aplicadas em substâncias sólidas, aquosas ou gasosas. Em contraste a difração de raios-X que é aplicada somente a cristais, enquanto que espectroscopia NMR (ressonância magnética nuclear) é aplicada largamente em soluções [8].

#### 4. Instrumentação

Para verificar o fenômeno de espalhamento Raman, Chandrasekhara Venkata Raman utilizou a luz solar como fonte de excitação, um telescópio como coletor, e os olhos como detectores [10]. Após a descoberta, as necessidades experimentais foram preenchidas. A fonte de excitação seria substituída por uma lâmpada monocromática de Mercúrio, a qual já estava disponível comercialmente, o elemento de dispersão poderia ser um prisma ou uma grade de difração, e um filme fotográfico seria capaz de detectar o efeito, de modo que um maior tempo de exposição da amostra à radiação compensaria a baixa intensidade do fenômeno e a baixa intensidade da fonte de excitação [11].

De modo geral, os espectrômetros Raman comerciais são compostos por quatro elementos principais, uma fonte de excitação, um sistema de lentes, seletor de comprimento de onda, e um detector, os quais serão discutidos na respectiva ordem [10].

##### Fonte de Excitação

Antes do desenvolvimento de lasers, a fonte de excitação para a espectroscopia Raman era tipicamente uma lâmpada de mercúrio, a qual era equipada com um filtro de modo a transmitir um único ou uma limitada extensão de comprimentos de onda.

Após o desenvolvimento dos lasers nos anos 60, foram observadas características que tornariam os lasers fontes de excitação ideais para os espectrômetros. Primeiramente os feixes de laser são praticamente monocromáticos, sendo os comprimentos de onda indesejados eliminados com monocromadores. Os feixes

possuem, em sua maioria, diâmetros pequenos, que podem ser reduzidos até 0,1mm, o que ajuda no estudo de amostras pequenas ou cristais. Além disso, o feixe produzido pelo laser é praticamente polarizado linearmente.

Existem vários tipos de laser, os lasers gasosos são muito utilizados, principalmente os de Argônio (Ar) e Kriptônio (Kr), eles operam na faixa visível do espectro. Os lasers Nd-YAG são lasers de estado sólidos, compostos de Neodímio (Nd) e  $(Y_3Al_5O_{12})$ , este laser pode operar tanto no modo de emissão contínua quanto no modo de emissão pulsada, ele emite no comprimento de onda de 1064 nm, o qual é ideal para os sistemas FT-Raman que operam na região do infravermelho próximo. Outro importante tipo de laser são os lasers de diodo, dentre outras vantagens, eles possuem uma grande eficiência com pouca energia, e são pequenos.

#### Sistema de lentes

Como é sabido o espalhamento Raman é fraco, logo o laser deve estar devidamente focado na amostra, e a luz espalhada deve ser coletada eficientemente. A captação da luz espalhada consiste em um sistema de lentes acromáticas coletoras e lentes convergentes.

O poder de captação das lentes é dado em termo do número  $F$ ,

$$F = \frac{f}{D} \quad 4.1$$

na qual  $F$  é o poder de captação da lente,  $f$  é a distância focal da lente e  $D$  é o diâmetro da lente. Quanto menor é o número  $F$  maior é o poder de captação da lente.

#### Seletores de comprimento de onda

Os seletores de comprimento de onda podem ser classificados em várias categorias, porém neste trabalho serão descritos apenas os sistemas dispersivos e os interferômetros. Os sistemas dispersivos são usados na maioria dos espectrômetros Raman, há uma espectroscopia chamada de FT-Raman que faz uso de um interferômetro como seletor de comprimento de onda.

Em um sistema dispersivo, a luz dispersa que salta ao redor do espectrômetro se sobrepõe ao espalhamento Raman. Esta luz dispersa é causada principalmente por luz não difratada sendo espalhada pela grade. Isso pode ser evitado, ou reduzido consideravelmente, arranjando dois sistemas dispersivos, então o espalhamento do primeiro é filtrado pelo segundo. O número  $F$  de um monocromador é dado pela

equação 4.1, porem neste caso,  $f$  é a distância focal do espelho colimador, e  $D$  é calculado na forma,

$$\frac{1}{4}\pi D^2 = L^2 \quad 4.2$$

sendo  $L$  é o comprimento do lado de uma grade quadrada. Para obter uma boa resolução  $D$  deve ser grande. Por essas razões, a maioria dos sistemas dispersivos Raman possuem  $F$  entre 5 e 10. Além do número  $F$ , a largura da fenda do sistema dispersivos, a velocidade do escaneamento e variações de temperatura do sistema dispersivo podem influenciar na qualidade da técnica com o sistema dispersivo.

O espectrômetro FT-Raman tornou a espectroscopia Raman mais útil pelo fato de reduzir a fluorescência do espectro obtido. Esta técnica foi sugerida primeiramente por Chantry e Gebbie em 1964, pelo fato da tecnologia da época não conseguir suprir os equipamentos necessários, a técnica se tornou disponível apenas vinte anos depois. Na técnica FT-Raman a amostra é usado um laser Nd:YAG emitindo a 1064 nm, e o espalhamento Raman é submetido a um interferômetro de Michelson.

O interferômetro Michelson, consiste em dois espelhos planos perpendiculares, um fixo e outro que pode se movimentar perpendicularmente em relação ao plano do espelho fixo, um filme semi-reflexivos, o divisor de feixe, que forma um ângulo bissetor entre os espelhos. Um espectrômetro FT-Raman é representado na figura 4.2. O material do divisor de feixes é escolhido de acordo com a região do espectro a ser examinada. Se um feixe colimado de radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  passar por um divisor de feixe, 50% da radiação incidente será refletida para um espelho enquanto 50% será refletida para o outro, os feixes refletidos pelos espelhos retornam ao beamsplitter onde ocorre uma interferência. 50% do feixe refletido pelo espelho plano é transmitido pelo beamsplitter enquanto 50% volta para a fonte. O espelho móvel produz uma diferença de caminho ótico entre os feixes divididos no beamsplitter. Para diferenças de caminho iguais a  $(n + \frac{1}{2})\lambda$ , os feixes irão sofrer interferência destrutiva e igual a  $n\lambda$  no caso do feixe refletido. Um aspecto importante da técnica FT-Raman é a necessidade de filtros óticos. A primeira tarefa é eliminar a luz dispersa gerada pela excitação do laser, pois ela pode saturar o detector. O filtro deve ser capaz de reduzir a banda de espalhamento Rayleigh. Para ter uma eficiência suficiente e obter o máximo

de espectro Raman, a redução da banda Rayleigh deve ser comparável a banda Raman mais forte. Segue um esquema do sistema FT-Raman.

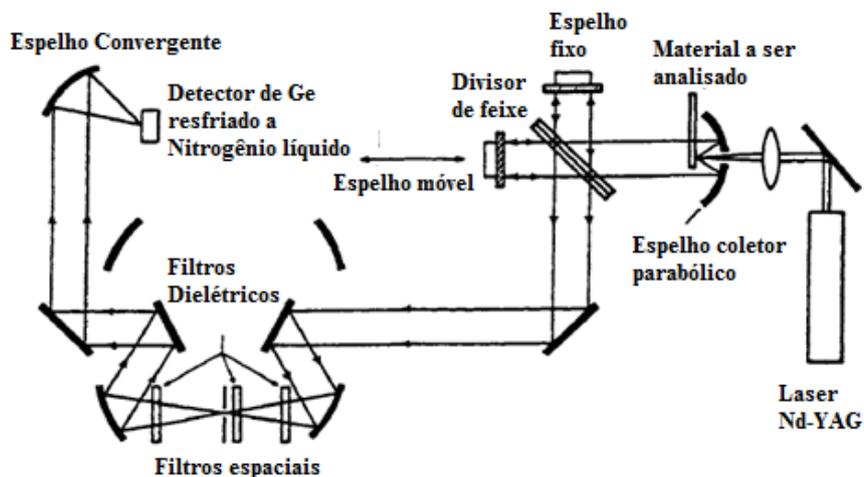


Figura 4.2. Esquema do espectrômetro FT-Raman [10].

### Detectores

Sendo o espectro Raman muito fraco, foi necessário desenvolver métodos de detecção mais eficientes. Para espectrômetros equipados com monocromador e um único detector, o feixe do espalhamento Raman no plano focal é coletado e focado em um tubo fotomultiplicador (PM), o qual converte fótons em um sinal elétrico. O tubo PM consiste em um foto catodo que emite elétrons quando um fóton o atinge. A radiação de fundo é um fator limitante no desempenho de um tubo PM, essa radiação é chamada de *darkcurrent* sua causa primária é a emissão de elétrons espúrios do foto catodo. A darkcurrent pode ser reduzida pelo resfriamento termoelétrico feito por um peltier, então o fraco sinal Raman pode ser medido facilmente. Por causa do resfriamento pode haver condensação de água nas lentes do sistema em frente ao tubo, o que pode causar problemas, portanto o sistema deve ser desmontado e seco por meio de aquecimento a baixa pressão periodicamente. Os pulsos eletrônicos gerados no tubo PM devem ser processados pelo método photon-counting. No método photon-counting, o pulso causado por fótons individuais que atingem o foto catodo é medido.

Recentemente o detector CCD (*charge-coupled device*) tem sido cada vez mais usado na espectroscopia Raman. Um CCD é um semicondutor a base de silício arranjado em forma de grade com elementos fotossensíveis os quais geram fotoelétrons

individualmente, e os armazenam como uma pequena carga. A maior vantagem do CCD em relação a outros detectores é a baixa leitura de ruídos. [11].

## 5. Considerações Finais

Inicialmente a espectroscopia Raman era de finalidade puramente acadêmica, isso se dava pelo fato da fluorescência produzida por algumas amostras encobrirem o espectro Raman, dado que antes de 1986 as amostras eram excitadas com frequências na região visível do espectro eletromagnético. Porém muitas destas amostras não apresentam absorção eletrônica na região espectral do infravermelho próximo, como mostrado por Hirschfeld and Chase em 1986 que usaram como fonte de excitação um laser Nd-YAG [12]. Desde então houve grandes avanços referentes a espectroscopia Raman, como a microscopia Raman, espectroscopia Raman de ressonância ultravioleta, entre outras técnicas relacionadas ao efeito Raman [12].

Com as melhorias, surgiram as aplicações em diversas áreas. Entre elas, podemos citar as aplicações farmacêuticas com utilização da técnica FT-Raman como controle de processo e de qualidade em sistemas farmacêuticos, e no estudo de materiais biológicos como, por exemplo, o estudo de lipídios, ácidos nucleicos, e proteínas. Uma vez que a técnica é, relativamente simples, e possui caráter não destrutivo, surge uma vasta possibilidade de aplicações. As características da técnica são de suma importância tratando-se de materiais biológicos, de modo que a amostra não precisa ser diluída em um solvente, e sendo uma técnica rápida não há risco de decomposição da amostra durante a coleta do espectro [11].

Sendo assim, é importante o contínuo estudo do efeito Raman e de suas técnicas relacionadas, que somam hoje uma grande bibliografia relacionada, de modo que tanto novas pesquisas acadêmicas quanto novas ferramentas para a indústria podem surgir.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] A. G. Rodrigues e J. C. Galzerani. *Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, 4309 (2012).
- [2] <http://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Historia.pdf> - Datas e personagens na História da Espectroscopia; Prof. Dr. José Pedro Donoso. Acessado em 17/02/2016, 03h00min.
- [3] <http://www.explicatorium.com/biografias/johann-ritter.html>. Acessado em 17/02/2016, 03h05min.
- [4] [http://www.on.br/ead\\_2013/site/conteudo/cap11-espectro/historia.html](http://www.on.br/ead_2013/site/conteudo/cap11-espectro/historia.html). Acessado em 17/02/2016, 03h08min.
- [5] E. Hecht, *Optics*. Quarta Edição. (2002).
- [6] [http://www.osaopn.org/home/articles/volume\\_20/issue\\_3/features/c\\_v\\_raman\\_and\\_the\\_raman\\_effect/](http://www.osaopn.org/home/articles/volume_20/issue_3/features/c_v_raman_and_the_raman_effect/) Acessado 27/02/2016, 16:50.
- [7] J. Chalmers, P. Griffiths. *Handbook of Vibrational Spectroscopy. Vol1: Theory and Instrumentation. Vol2: Sampling Techniques for Vibrational Spectroscopy. Vol4: Applications of Vibrational Spectroscopy in Industry, Materials and the Physical Sciences.*(Ano)
- [8] D. A. Long. *The Raman Effect A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. (2002).
- [9] A. C. N. Mulati. *Avaliação Físico-Química de Complexos de Inclusão de Insulina e Curcumina em Ciclodextrinas: Estudo com as Espectroscopias Raman, FTIR e Fotoacústica*. Tese de doutorado. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá. (2015).
- [10] J. R. Ferraro, K. Nakamoto. *Introductory Raman Spectroscopy*. (2003).
- [11] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (2004).
- [12] B.Schrader. *Infrared and Raman spectroscopy methods and applications*. (1995)
- [13] L. A. Woodward, H. A. Szymanski. *Raman Spectroscopy: Theory and Practice*. (1970).
- [14] E. Smith, G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. (2005).